

Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von
5 organischen Salzen enthaltend Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen, sowie
die mit diesem Verfahren hergestellten Salze und ihre Verwendung als
ionische Flüssigkeiten.

Quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze werden typischerweise
10 durch Alkylierung von Aminen oder Phosphinen hergestellt. Hierzu werden
verschiedene Alkylierungsmittel wie zum Beispiel Alkylhalogenide,
Alkylsulfate, Alkyltriflate u.a. verwendet. Dieses Verfahren kann auch auf
die Synthese von Salzen mit heterocyclischen Kationen angewendet
werden. Nachteilig bei diesem Verfahren sind die hohen Kosten des
15 Alkylierungsmittels, die Giftigkeit dieser Alkylierungsmittel (Dimethylsulfat
beispielsweise ist sehr giftig). Ferner sind über dieses Verfahren nur Salze
mit bestimmten Anionen erhältlich. Um Salze mit anderen Anionen zu
erhalten, ist als zusätzlicher Schritt ein Ionenaustausch notwendig, indem
das Salz mit einer Brønsted-Säure oder einem Metallsalz umgesetzt wird.
20 Hierdurch wird die Synthese organischer Salze mit bestimmten Anionen
sehr teuer.

In den letzten Jahren ist das Interesse an organischen Salzen, die einen
sehr niedrigen Schmelzpunkt aufweisen, gewachsen. Diese Verbindungen
25 finden aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunktes vermehrt als ionische
Flüssigkeiten Anwendung, wie einige Review-Artikel der letzten Jahre
belegen (P. Wasserscheid, W. Keim, "Ionische Flüssigkeiten - neue
Lösungen für die Übergangsmetallkatalyse", Angew. Chem. 112 (2000) S.
3926-3945; R. Sheldon, "Catalytic reactions in ionic liquids", Chem.
30 Commun. 2001, S. 2399-2407; M. J. Earle, K. R. Sheldon, "Ionic liquids.
Green solvent for the future", Pure Appl. Chem. 72, Nr. 7 (1999), S. 1391-
1398; T. Welton, "Room temperature ionic liquids of alkylimidazolium

cations and fluoroanions", J. of Fluorine Chem. 105 (2000) S. 221-227). Der Ausdruck ionische Flüssigkeit impliziert dabei, dass die Verbindung bei Raumtemperatur oder bei relativ niedrigen Temperaturen flüssig ist. Darüber hinaus enthält sie ein organisches Kation, wie zum Beispiel

5 Tetraalkylammonium-, Tetraalkylphosphonium-, N-Alkylpyridinium-, 1,3-Dialkylimidazolium- und Trialkylsulfonium-Kationen, und ein meistens anorganisches Anion, wie beispielsweise BF_4^- , PF_6^- , SbF_6^- , NO_3^- , CF_3SO_3^- , $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}^-$, ArSO_3^- , CF_3CO_2^- , CH_3CO_2^- , Al_2Cl_7^- .

10 Die Eigenschaften der ionischen Flüssigkeiten, wie zum Beispiel der Schmelzpunkt, die thermische und die elektrochemische Stabilität und die Viskosität, werden stark von der Natur des Anions und der des Kations beeinflusst. Die Polarität und die Hydrophilie bzw. Lipophilie können durch die Wahl eines geeigneten Kation/Anion-Paares eingestellt werden. Jedes

15 neue Anion und jedes neue Kation eröffnet weitere Möglichkeiten für das Tuning der Eigenschaften von ionischen Flüssigkeiten.

Für die praktische Anwendung der ionischen Flüssigkeiten ist die Wirtschaftlichkeit, d.h. der Preis, ausschlaggebend. Und hiernach zu

20 urteilen, d.h. aufgrund ihrer sehr hohen Herstellungskosten, sind die derzeit bekannten ionischen Flüssigkeiten nicht vergleichbar mit normalen organischen Lösungsmitteln. Daher ist die Entwicklung neuer Verfahren, die die Herstellungskosten ionischer Flüssigkeiten reduzieren, sehr wichtig.

25 Vor kurzem wurde ein Verfahren zu Herstellung von Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure (DE 102 169 97) entwickelt. Die Neutralisierung dieser Säuren mit organischen Basen, zum Beispiel Tetrabutylammoniumhydroxid, führt zur Bildung der korrespondierenden Salze. Bis(perfluoralkyl)phosphinsäure kann ferner für die Umwandlung von

30 organischen Chloriden in organische Salze mit einem Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion unter Freisetzung von HCl verwendet werden. Aber auch hierbei ist vorab die Synthese der korrespondierenden

Chloride (oder Bromide) über den oben beschriebenen Alkylierungsprozess oder die Verwendung teurer Alkylammonium- oder Alkylphosphoniumhydroxide notwendig.

- 5 Im Stand der Technik ist die Reaktion von Tris(heptafluorpropyl)-phosphinoxid mit Methanol bekannt, die zu der Bildung von Dimethylether und Bis(heptafluorpropyl)-phosphinsäure führt (N. V. Pavlenko, et al., J. Gen. Chem. USSR (engl. Transl.), 59, Nr. 3 (1989) S. 474-476). Die Bildung dieses Produktes wurde mit der intermediären Bildung des
- 10 Methylesters der Bis(heptafluorpropyl)-phosphinsäure erklärt, die dann das Edukt Methanol zum Dimethylether alkyliert.

- Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, ein technisches und wirtschaftlich vorteilhaftes Verfahren zur Herstellung von Salzen mit
- 15 Bis(perfluoralkyl)-phosphinat-Anionen anzugeben, das die Nachteile des Standes der Technik nicht aufweist. Insbesondere ist es Aufgabe der vorliegenden Erfindung ein Verfahren bereit zu stellen, das gute Ausbeuten aufweist sowie einfacher und kostengünstiger ist als die aus dem Stand der Technik bekannten Verfahren.

- 20 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die kennzeichnenden Merkmale des Hauptanspruchs und der nebengeordneten Ansprüche gelöst.

- 25 Die Erfindung zeichnet sich dadurch aus, dass Tris(perfluoralkyl)-phosphinoxid durch einfache Umsetzung mit einem Alkohol und einer organischen Base, die stärker basisch als der Alkohol ist, das entsprechende Salz mit einem Bis(perfluoralkyl)-phosphinat-Anion in guten Ausbeuten bildet.

Das Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion kann durch die Formel $[(R^F)_2P(O)O]^-$ dargestellt werden, wobei R^F jeweils unabhängig voneinander eine Perfluoralkylgruppe bedeutet, wie nachfolgend beschrieben.

- 5 Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid kann durch die Formel $(R^F)_3P=O$, beschrieben werden, wobei R^F jeweils unabhängig voneinander eine Perfluoralkylgruppe bedeutet, wie nachfolgend beschrieben.

- 10 Durch die Gegenwart einer stärkeren Base als des Alkohols wird die unerwünschte Bildung des Dialkylethers unterdrückt und es werden die korrespondierenden organischen Salze mit dem Bis(perfluoralkyl)-phosphinat-Anion gebildet.

- 15 Die Monohydroperfluoralkane, die bei dem erfindungsgemäßen Verfahren als Nebenprodukt entstehen, sind ebenfalls wertvolle Substanzen. Sie können isoliert und für verschiedene Anwendungen, wie zum Beispiel wie in der DE 102 16 995 angegeben, benutzt werden.

- 20 Bei dem erfindungsgemäßen Verfahren entstehen daher praktisch keine überflüssigen Substanzen, die entsorgt werden müßten. Ferner ist das erfindungsgemäße Verfahren aufgrund der verwendeten Edukte und des nur einen Reaktionsschrittes kostengünstig durchzuführen.

- 25 Vorteilhafterweise können durch das erfindungsgemäße Verfahren Verbindungen mit einem Bis(perfluoralkyl)-phosphinat-Anion in nur einem Verfahrensschritt hergestellt werden. Auch sind als Edukte für die neu eingeführte Alkylgruppe des Kations keine teureren Alkylierungsmittel notwendig, sondern billige Alkohole geeignet.

- 30 Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen umfaßt somit zumindest die

Umsetzung von einem Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid mit einem Alkohol und einer organischen Base, die stärker basisch ist als der Alkohol.

5 In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahren wird als organische Base eine Verbindung der allgemeinen Formel (1),

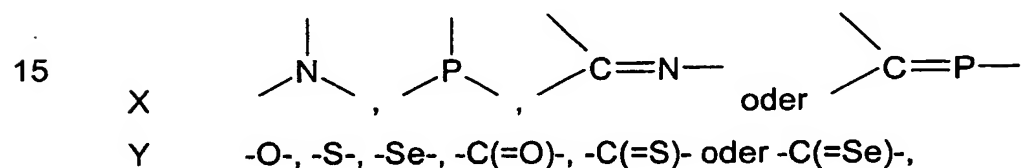


oder der allgemeinen Formel (2),

10



eingesetzt wird. Dabei bedeuten:



20 R -H für Y \neq O und wobei im Fall der Formel (2) nicht alle R gleichzeitig H sein dürfen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen oder
25 gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl mit 3-7 C-Atomen, insbesondere Phenyl,
das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,

30 wobei die Substituenten R jeweils gleich oder verschieden sind,

wobei die Substituenten R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können,

5 wobei ein oder mehrere, jedoch nicht alle Substituenten R teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können

10 und wobei ein oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -S-, -S(O)-, -S(O)NH-, -S(O)NR'-, -S(O)O-, -S(O)₂-, -S(O)₂O-, -S(O)₂NH-, -S(O)₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PH-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O- und -PR'₂=N- mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder
15 unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus, ersetzt sein können.

Als Substituenten R der erfindungsgemäß verwendeten organischen Basen kommen somit neben Wasserstoff in Frage: C₁- bis C₂₀-, insbesondere C₁- bis C₁₂-Alkylgruppen, und gesättigte oder ungesättigte, d.h. auch
20 aromatische, C₃- bis C₇-Cycloalkylgruppen, die mit C₁- bis C₆-Alkylgruppen substituiert sein können, insbesondere Phenyl. Für den Fall, dass es sich um eine Base der Formel (2) handelt, dürfen jedoch nicht alle R gleichzeitig Wasserstoff sein, d.h. bei der Base darf es sich nicht um H₂O, H₂S oder H₂Se handeln.

25

Unter einer Alkylgruppe mit 1 bis 12 C-Atomen versteht man beispielsweise Methyl, Ethyl, Isopropyl, Propyl, Butyl, sek.-Butyl oder tert.-Butyl, ferner auch Pentyl, 1-, 2- oder 3-Methylbutyl, 1,1-, 1,2- oder 2,2-Dimethylpropyl, 1-Ethylpropyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl oder Dodecyl. Die
30 Alkylgruppen können auch teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl substituiert sein. Fluorierte Alkylgruppen sind Difluormethyl, Trifluormethyl, Pentafluorethyl, Pentafluorpropyl,

Heptafluorpropyl, Heptafluorbutyl oder Nonafluorbutyl. Perfluoralkylgruppe bedeutet, dass alle H-Atome der Alkylgruppe durch F-Atome ersetzt sind.

5 Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere Doppelbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner 4-Pentenyl, iso-Pentenyl, Hexenyl, Heptenyl, Octenyl, $-C_9H_{17}$, $-C_{10}H_{19}$ bis $-C_{20}H_{39}$; vorzugsweise Allyl, 2- oder 3-Butenyl, Isobutenyl, sek.-Butenyl, ferner bevorzugt ist 4-Pentenyl, iso-Pentenyl oder Hexenyl.

10 Ein geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2 bis 20 C-Atomen, wobei auch mehrere Dreifachbindungen vorhanden sein können, ist beispielsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, ferner 4-Pentinyl, 3-Pentinyl, Hexinyl, Heptinyl, Octinyl, $-C_9H_{15}$, $-C_{10}H_{17}$ bis $-C_{20}H_{37}$,
15 vorzugsweise Ethinyl, 1- oder 2-Propinyl, 2- oder 3-Butinyl, 4-Pentinyl, 3-Pentinyl oder Hexinyl.

Unsubstituierte gesättigte oder teilweise oder vollständig ungesättigte Cycloalkylgruppen mit 3-7 C-Atomen sind daher Cyclopropyl, Cyclobutyl,
20 Cyclopentyl, Cyclohexyl, Cycloheptyl, Cyclopentenyl, Cyclopenta-1,3-dienyl, Cyclohexenyl, Cyclohexa-1,3-dienyl, Cyclohexa-1,4-dienyl, Phenyl, Cycloheptenyl, Cyclohepta-1,3-dienyl, Cyclohepta-1,4-dienyl oder Cyclohepta-1,5-dienyl, welche mit C_1 - bis C_6 -Alkylgruppen substituiert sein können, wobei wiederum die Cycloalkylgruppe oder die mit C_1 - bis C_6 -
25 Alkylgruppen substituierte Cycloalkylgruppe auch mit Halogenatomen wie F, Cl, Br oder I, insbesondere F oder Cl, CN oder NO_2 substituiert sein kann.

Die drei bzw. zwei Substituenten R der organischen Base können dabei
30 gleich oder verschieden sein. Die Substituenten R können auch paarweise derart verbunden sein, dass mono-, bi- oder polycyclische Basen entstehen, beispielsweise bevorzugt die Heterocyclen Pyridin, Imidazol,

Pyrazol, Triazol, Pyridazin, Pyrimidin, Pyrazin, Thiazol, Oxazol, Benzoxazol, Benzothiazol, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Morpholin, Indol, Indolin, Chinolin, Isochinolin oder Anilin, die gegebenenfalls durch geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen, 5 geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Doppelbindungen, geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und einer oder mehreren Dreifachbindungen oder gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl 10 mit 3-7 C-Atomen, insbesondere Phenyl, das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann, substituiert sein können. Bevorzugt sind die angegebenen Heterocyclen unsubstituiert oder mit geradkettigen oder verzweigten Alkylgruppen mit 1-20 C-Atomen, insbesondere 1-12 C-Atomen, substituiert.

15 Die Substituenten R können teilweise oder vollständig mit Halogenatomen, insbesondere mit F und/oder Cl, oder teilweise mit CN oder NO₂ substituiert sein, wobei jedoch nicht alle Substituenten R vollständig halogeniert vorliegen dürfen. Ferner können die Substituenten R ein oder zwei, 20 einander nicht benachbarte Heteroatome oder Atomgruppierungen, ausgewählt aus der Gruppe O, C(O), C(O)O, C(O)NH, C(O)NR', S, S(O), S(O)NH, S(O)NR', S(O)O, SO₂, SO₂O, SO₂NH, SO₂NR', N, N=N, NH, NR', PH, PR', P(O)R', P(O)R'O, OP(O)R'O und PR'₂=N enthalten, wobei R' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, 25 unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus, sein kann.

In R' ist C₃- bis C₇-Cycloalkyl beispielweise Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl oder Cycloheptyl.

30

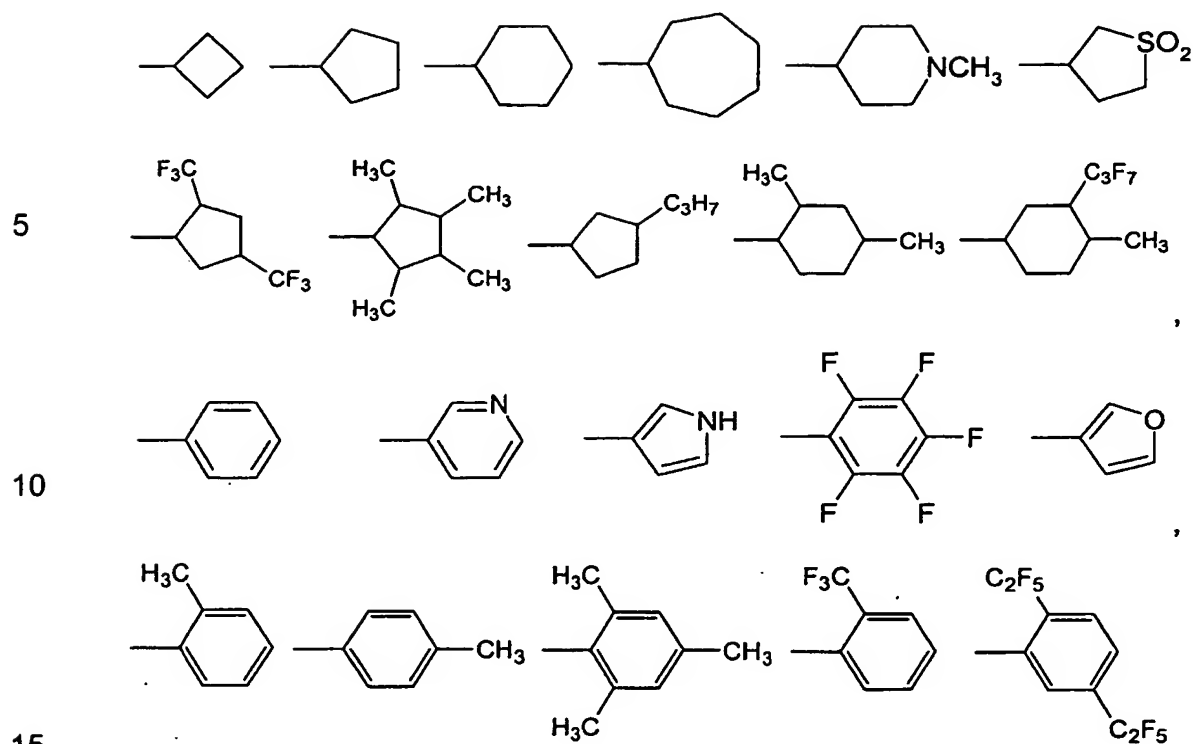
In R' bedeutet substituiertes Phenyl, durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁- bis C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃, SO₂CF₃,

- C(O)O-C₁-C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-Dialkylamino,
 C(O)NR''₂, SO₂OR'', SO₂X', SO₂NR''₂ oder NHC(O)R'' substituiertes
 Phenyl, wobei X' F, Cl oder Br und R'' ein nicht, teilweise oder perfluoriertes
 C₁- bis C₆-Alkyl oder C₃- bis C₇-Cycloalkyl wie für R' definiert bedeutet,
 5 beispielsweise, o-, m- oder p-Methylphenyl, o-, m- oder p-Ethylphenyl, o-,
 m- oder p-Propylphenyl, o-, m- oder p-Isopropylphenyl, o-, m- oder p-tert.-
 Butylphenyl, o-, m- oder p-Aminophenyl, o-, m- oder p-(N,N-
 Dimethylamino)phenyl, o-, m- oder p-Nitrophenyl, o-, m- oder p-
 Hydroxyphenyl, o-, m- oder p-Methoxyphenyl, o-, m- oder p-Ethoxyphenyl,
 10 o-, m-, p-(Trifluormethyl)phenyl, o-, m-, p-(Trifluormethoxy)phenyl, o-, m-, p-
 (Trifluormethylsulfonyl)phenyl, o-, m- oder p-Fluorphenyl, o-, m- oder p-
 Chlorphenyl, o-, m- oder p-Bromphenyl, o-, m- oder p-Iodphenyl, weiter
 bevorzugt 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dimethylphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-
 , 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dihydroxyphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-
 15 Difluorphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dichlorphenyl, 2,3-, 2,4-,
 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-Dibromphenyl, 2,3-, 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- oder 3,5-
 Dimethoxyphenyl, 5-Fluor-2-methylphenyl, 3,4,5-Trimethoxyphenyl oder
 2,4,5-Trimethylphenyl.
- 20 In R' wird als Heterocyclus ein gesättigter oder ungesättigter mono- oder
 bicyclischer heterocyclischer Rest mit 5 bis 13 Ringgliedern verstanden,
 wobei 1, 2 oder 3 N- und/oder 1 oder 2 S- oder O-Atome vorliegen können
 und der heterocyclische Rest ein- oder mehrfach durch C₁- bis C₆-Alkyl, C₁-
 bis C₆-Alkenyl, NO₂, F, Cl, Br, I, OH, C₁-C₆-Alkoxy, CN, SCN, SCF₃,
 25 SO₂CF₃, C(O)O-C₁-C₆-Alkyl, NH₂, C₁-C₆-Alkylamino oder C₁-C₆-
 Dialkylamino, C(O)NR''₂, SO₂OR'', SO₂X', SO₂NR''₂ oder NHC(O)R''
 substituiert sein kann, wobei X' und R'' eine zuvor angegebene Bedeutung
 haben.
- 30 Der heterocyclische Rest ist vorzugsweise substituiertes oder
 unsubstituiertes 2- oder 3-Furyl, 2- oder 3-Thienyl, 1-, 2- oder 3-Pyrrolyl, 1-,
 2-, 4- oder 5-Imidazolyl, 3-, 4- oder 5-Pyrazolyl, 2-, 4- oder 5-Oxazolyl, 3-,

4- oder 5-Isoxazolyl, 2-, 4- oder 5-Thiazolyl, 3-, 4- oder 5-Isotiazolyl, 2-, 3- oder 4-Pyridyl, 2-, 4-, 5- oder 6-Pyrimidinyl, weiterhin bevorzugt 1,2,3-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1,2,4-Triazol-1-, -4- oder -5-yl, 1- oder 5-Tetrazolyl, 1,2,3-Oxadiazol-4- oder -5-yl, 1,2,4-Oxadiazol-3- oder -5-yl, 5 1,3,4-Thiadiazol-2- oder -5-yl, 1,2,4-Thiadiazol-3- oder -5-yl, 1,2,3-Thiadiazol-4- oder -5-yl, 2-, 3-, 4-, 5- oder 6-2H-Thiopyranyl, 2-, 3- oder 4-4H-Thiopyranyl, 3- oder 4-Pyridazinyl, Pyrazinyl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzofuryl, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzothieryl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-1H-Indolyl, 1-, 2-, 4- oder 5-Benzimidazolyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-10 Benzopyrazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzoxazolyl, 3-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisoxazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzthiazolyl, 2-, 4-, 5-, 6- oder 7-Benzisothiazolyl, 4-, 5-, 6- oder 7-Benz-2,1,3-oxadiazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinolinyl, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Isochinolinyl, 1-, 2-, 3-, 4- oder 9-Carbazolyl, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- oder 9-Acridinyl, 3-, 4-, 5-, 6-, 15 7- oder 8-Cinnolinyl, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- oder 8-Chinazolinyl oder 1-, 2- oder 3-Pyrrolidinyl.

Ohne Einschränkung der Allgemeinheit sind Beispiele für Substituenten R der erfindungsgemäß verwendeten organischen Basen:

20 -CH₃, -C₂H₅, -C₃H₇, -CH(CH₃)₂, -C₄H₉, -C(CH₃)₃, -C₅H₁₁, -C₆H₁₃, -C₇H₁₅,
 -C₈H₁₇, -C₉H₁₉, -C₁₀H₂₁, -C₁₂H₂₅, -C₂₀H₄₁, -OCH₃, -OCH(CH₃)₂, -CH₂OCH₃,
 -C₂H₄OCH(CH₃)₂, -SCH₃, -SCH(CH₃)₂, -C₂H₄SC₂H₅, -C₂H₄SCH(CH₃)₂,
 -S(O)CH₃, -CH₂SO₂CH₃, -OSO₂CH₃, -CH₂N(H)C₂H₅, -C₂H₄N(H)C₂H₅,
 -CH₂N(CH₃)CH₃, -C₂H₄N(CH₃)CH₃, -N(CH₃)₂, -N(CH₃)C₃H₅, -N(CH₃)CF₃,
 25 -O-C₄H₈-O-C₄H₉, -S-C₂H₄-N(C₄H₉)₂, -CF₃, -C₂F₅, -C₃F₇, -C₄F₉, -C(CF₃)₃,
 -CF₂SO₂CF₃, -C₂F₄N(C₂F₅)C₂F₅, -CFH₂, -CHF₂, -CH₂CF₃, -C₂F₂H₃, -C₃FH₆,
 -CH₂C₃F₇, -C(CFH₂)₃, -CHO, -CH₂C(O)CH₃, -CH₂C(O)C₂H₅,
 -CH₂C(O)OCH₃, CH₂C(O)OC₂H₅, -C(O)CH₃, -C(O)OCH₃, -CH=CH₂,
 -CH₂CH=CH₂, -C(CH₃)=CH₂, -CH=CHCH₃, -CH₂CH=CHCH₃, -O-CH=CH₂,
 30 -O-CH₂CH=CH₂, -C≡CH, -CH₂C≡CH, -C≡CCH₃, -CH₂C≡CCH₃,



Die Auswahl einer geeigneten Base für das erfindungsgemäße Verfahren bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten. Insbesondere bevorzugt sind erfindungsgemäß Basen, die ausgewählt aus der Gruppe $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{P}$, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{P}$, $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{P}$, $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$, $(\text{CH}_3)_2\text{N-C(O)-N(CH}_3)_2$, $\text{C}_6\text{H}_5\text{-Se-C}_6\text{H}_5$, Guanidin, Pyridin, Imidazol, N-Methyl-Imidazol, Benzoxazol, Benzothiazol, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Anilin, N,N-Dimethylanilin, Benzylamin, N-Ethylbenzylamin oder Diphenylsulfid sind.

25 Der geeignete Alkohol wird so ausgewählt, dass nach der Alkylierung der verwendeten Base das gewünschte Kation entsteht. Die entsprechende Auswahl bereitet dem Fachmann keinerlei Schwierigkeiten. Als Alkohol, formelmäßig als $\text{R}^{\text{OH}}\text{-OH}$ zu beschreiben, wird ohne Einschränkung der Allgemeinheit für das erfindungsgemäße Verfahren bevorzugt ein

30 aliphatischer Alkohol verwendet, d.h. R^{OH} bedeutet in diesem Fall eine aliphatische Gruppe. Besonders bevorzugt sind Verfahrensvarianten, bei denen ein Alkohol eingesetzt wird, der aus der Gruppe Methanol, Ethanol,

Isopropanol, n-Propanol, Allylalkohol, Butanol, Hexanol oder Benzylalkohol ausgewählt ist, aber auch fluorierte aliphatische Alkohole, wie 4,5,5-Trifluorpent-4-en-1-ol oder 3,3,4,4,5,5,5-Heptafluorpentan-1-ol.

- 5 Die Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Tris(perfluoralkyl)-phosphinoxide kann nach üblichen, dem Fachmann bekannten Methoden erfolgen. Vorzugsweise werden diese Verbindungen durch Umsetzung mit Hexamethyldisiloxan (V. Ya. Sememii et al., J. Gen. Chem. USSR (Engl. Trans.) 55, Nr. 12 (1985), 2415-2417) hergestellt. Die entsprechenden
- 10 Beschreibungen werden hiermit als Referenz eingeführt und gelten als Teil der Offenbarung.

- Erfindungsgemäß können auch Mischungen aus zwei oder mehr Tris(perfluoralkyl)phosphinoxiden verwendet werden. Vorzugsweise wird in
- 15 dem erfindungsgemäßen Verfahren jeweils nur ein Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid umgesetzt.

- Die erfindungsgemäß verwendeten Tris(perfluoralkyl)phosphinoxide oder deren korrespondierende Derivate besitzen drei Perfluoralkylgruppen,
- 20 zuvor als R^F abgekürzt, die gleich oder verschieden sind. Bevorzugt werden Tris(perfluoralkyl)phosphinoxide mit jeweils gleichen Perfluoralkylgruppen verwendet.

- In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens
- 25 wird ein Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid eingesetzt, bei dem die Perfluoralkylgruppen 1 bis 20 C-Atome enthalten und geradkettig oder verzweigt sind. Besonders bevorzugt sind Edukte, deren Perfluoralkylgruppen 1 bis 12 C-Atome besitzen.

- 30 Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird als Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe $(CF_3)_3P(O)$, $(C_2F_5)_3P(O)$, $(C_3F_7)_3P(O)$ und $(C_4F_9)_3P(O)$ verwendet.

- Als Reaktionsmedium eignen sich für das erfindungsgemäße Verfahren vorzugsweise ein übliches, dem Fachmann bekanntes polares oder unpolares Lösungsmittel. Alternativ kann das erfindungsgemäße Verfahren
5 auch ohne Lösungsmittel durchgeführt werden. Ohne Einschränkung der Allgemeinheit wird als polares Lösungsmittel besonders bevorzugt Dichlormethan, 1,2-Dimethoxyethan, Benzol oder eine Mischung davon verwendet.
- 10 Die Temperatur, bei der die Umsetzung erfindungsgemäß bevorzugt durchgeführt wird, liegt zwischen -20°C und 200°C . Besonders bevorzugt wird die Umsetzung bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C durchgeführt. Ganz besonders bevorzugt ist als Reaktionstemperatur die
15 Raumtemperatur.
- In einer bevorzugten Variante des erfindungsgemäßen Verfahrens wird ohne Überschuss oder mit bis zu fünffachem Überschuss von einem der Reaktanden bezogen auf die molare Menge durchgeführt. Besonders
20 bevorzugt wird die Umsetzung mit annähernd äquimolaren Mengen der Edukte durchgeführt.
- Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten organischen Salze mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen.
25
- Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen besitzen salzartigen Charakter, relativ niedrige Schmelzpunkte (meist unter 100°C) und können als ionische Flüssigkeiten verwendet werden.
- 30 Die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Salze können als Lösungsmittel für viele synthetische oder katalytische Reaktionen eingesetzt werden, z.B. Friedel-Crafts-Acylierung und -Alkylierung, Diels-

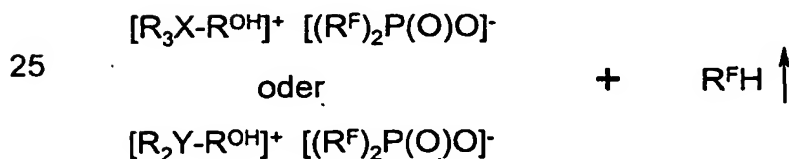
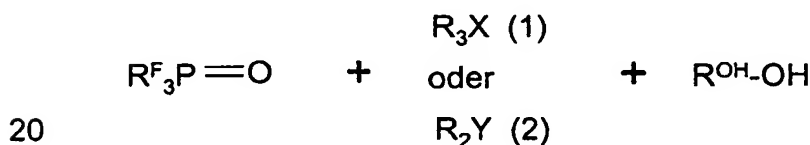
Alder-Cycloadditionen, Hydrogenierungs- und Oxidationsreaktionen, Heck-Reaktionen, Suzuki-Kupplungen, Hydroformilierungen.

5 Auch der Einsatz der mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Verbindungen als nichtwässriger Elektrolyt gegebenenfalls in Kombination mit anderen, dem Fachmann bekannten Elektrolyten oder als Leitsalz in elektrochemischen Zellen ist möglich.

10 Daneben können die mit dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Salze als nichtwässrige polare Substanzen in geeigneten Reaktionen als Phasentransferkatalysator, als Surfactant (surface active agent = grenzflächenaktive Stoffe), als Tensid, als Weichungsmittel (plasticizer) oder als Medium zur Heterogenisierung von homogenen Katalysatoren verwendet werden.

15

Ein allgemeines Schema fasst das erfindungsgemäße Verfahren in zusammen:



30

wobei R^{F} , R, X, Y und R^{OH} eine in der Beschreibung angegebene Bedeutung haben. Der bei dem Monohydroperfluoralkan $\text{R}^{\text{F}}\text{H}$ angegebene Pfeil bedeutet, dass die Verbindung flüchtig ist.

Die vollständige Offenbarung aller vor- und nachstehend aufgeführten Anmeldungen, Patente und Veröffentlichungen ist durch Bezugnahme in diese Anmeldung eingeführt.

- 5 Auch ohne weitere Ausführungen wird davon ausgegangen, dass ein Fachmann die obige Beschreibung im weitesten Umfang nutzen kann. Die bevorzugten Ausführungsformen und Beispiele sind deswegen lediglich als beschreibende, keineswegs als in irgendeiner Weise limitierende Offenbarung aufzufassen.

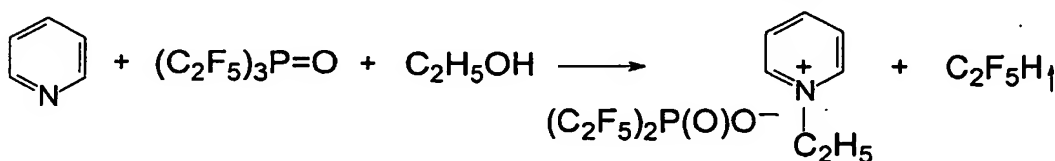
10

Die NMR-Spektren wurden an Lösungen in deuterierten Lösungsmitteln bei 20°C an einem Bruker Avance 300 Spektrometer mit einem 5 mm Breitbandkopf $^1\text{H}/\text{BB}$ mit Deuterium Lock gemessen. Die Messfrequenzen der verschiedenen Kerne sind: ^1H : 300,13 MHz, ^{11}B : 96,92 MHz, ^{19}F : 282,41 MHz und ^{31}P : 121,49 MHz. Die Methode der Referenzierung wird bei jedem Spektrum bzw. bei jedem Datensatz separat angegeben.

15

Beispiele:

- 20 Beispiel 1: N-Ethylpyridinium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat



- 25 15.69 g (38.8 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem auf -65 bis -70° C abgekühlten Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm³ Dichlormethan und 3.09 g (39.1 mmol) Pyridin vermischt. Bei Raumtemperatur werden 1.85 g (40.2 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem
- 30 Magnetrührer innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 14.56 g

eines tiefroten, sehr viskosen Materials werden erhalten. Die Ausbeute an N-Ethylpyridinium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 91.7 %.

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN) :

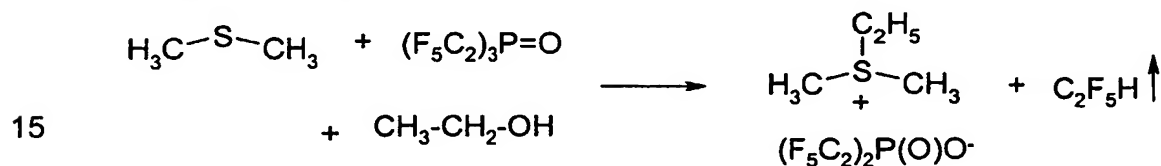
5 -80.13 m (2CF_3); -124.81 dm (2CF_2); $^2J_{\text{P,F}} = 67$ Hz.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN) : 1.59 t (CH_3); 4.59 q (CH_2); 8.03 m (2CH); 8.50 tt (CH); 8.78 m (2CH); $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz; $^3J_{\text{H,H}} = 7.8$ Hz; $^4J_{\text{H,H}} = 1.2$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -2.19 quin. ;

10 $^2J_{\text{P,F}} = 67$ Hz.

Beispiel 2: Ethyldimethylsulphonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat



4.92 g (12.2 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm^3 1,2-Dimethoxyethan und 0.775 g (12.5 mmol) Dimethylsulfid vermisch. Bei Raumtemperatur werden 0.560 g (12.2 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 1 Minute zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden unter Rückfluss gekocht und das 1,2-Dimethoxyethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 40°C getrocknet. 4.18 g eines festen Materials werden erhalten. Die Ausbeute an Ethyldimethylsulphonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 87.4 %.

20

25

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN) :

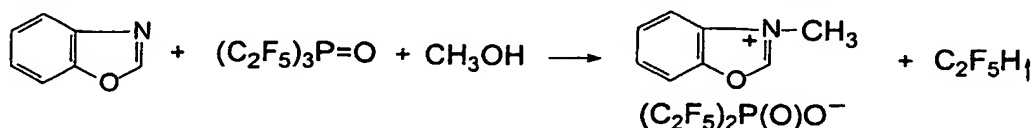
-80.19 m (2CF_3); -124.96 dm (2CF_2); $^2J_{\text{P,F}} = 69$ Hz.

30 ^1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN) : 1.37 t (CH_3); 2.81 s (2CH_3); 3.28 q (CH_2); $^3J_{\text{H,H}} = 7.4$ Hz .

^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -1.86 quin. ;
 $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 69 \text{ Hz}$.

Beispiel 3: N-Methylbenzoxazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat

5



10

9.40 g (23.3 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm^3 trockenem 1,2-Dimethoxyethan und 2.77 g (23.3 mmol) Benzoxazol vermischt. Bei Raumtemperatur werden 0.745 g (23.3 mmol) Methanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 1 Stunde gerührt und das 1,2-Dimethoxyethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im

15 Vakuum von 1.4 Pa bei 40° C getrocknet. 9.44 g eines festen Materials werden erhalten (Schmelzpunkt 78-79° C). Die Ausbeute an N-Methylbenzoxazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 93.1 %.

20

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN) : -
 80.16 m (2CF_3); -124.93 dm (2CF_2); $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 71 \text{ Hz}$.

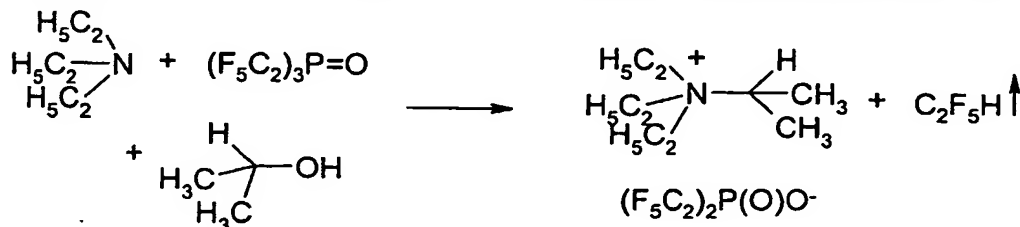
^1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN) : 4.20 d (CH_3); 7.85 m (2CH) ; 8.01 m (2CH) ; 10.05 br. s (CH) ; $^4\text{J}_{\text{H,H}} = 1.0 \text{ Hz}$.

^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -1.77 quin. ;
 $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 71 \text{ Hz}$.

25

Beispiel 4: Triethyl-i-propylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat

30



9.30 g (23.0 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler und einem Magnetrührer ausgestattet ist, mit 8.34 g (82.4 mmol) Triethylamin vermischt. Zu dieser Reaktionsmischung werden bei 0° C (Eisbad-Kühlung) 1.41 g (23.5 mmol) i-Propanol unter Rühren zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden bei 0° C und 36 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Alle flüchtigen Produkte werden im Hochvakuum von 1.4 Pa bei 50° C entfernt. 9.25 g eines festen Materials, bestehend aus 37 % Triethylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat und 63 % Triethyl-i-propylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat werden erhalten.

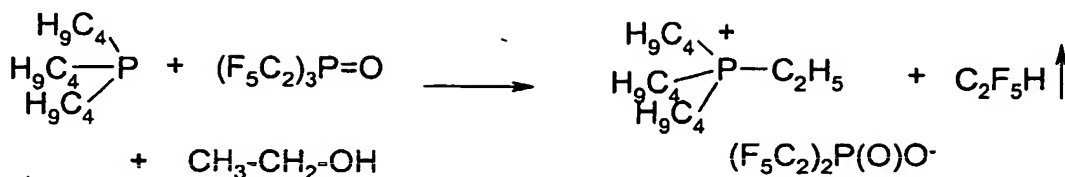
Zur Isolierung des Triethyl-i-propylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinats wird diese Mischung in 15 cm³ Wasser gelöst und mit wässriger KOH (0.477 g KOH in 5 cm³ Wasser) bei Raumtemperatur behandelt. Das Wasser wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand wird im Hochvakuum (1.4 Pa) bei 50° C drei Stunden getrocknet. 8.70 g eines festen Materials, die erhalten werden, werden in 15 cm³ Dichlormethan suspendiert, das Sediment wird abfiltriert und zweimal mit 5 cm³ Dichlormethan auf dem Filter gewaschen. Nach der Entfernung des Dichlormethans werden 5.9 g eines festen Salzes erhalten. Die Ausbeute an Triethyl-i-propylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 57.7 % bezogen auf Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN) : -80.18 m (2CF₃); -124.89 dm (2CF₂); ²J_{P,F} = 66 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN) : 1.29 tm (3CH₃); 1.38 dm (2CH₃); 3.31 q (3CH₂); 3.71 hep. (CH); ³J_{H,H} = 7.3 Hz ; ³J_{H,H} = 6.7 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄; Lösungsmittel: CD₃CN) : -2.32 quin. (1P); ²J_{P,F} = 66 Hz.

Beispiel 5: Ethyltributylphosphonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat



- 5 12.00 g (29.7 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem bei minus 65 bis minus 70° C gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm³ Dichlormethan und 6.00 g (29.7 mmol) Tributylphosphin vermischt. Bei Raumtemperatur werden 1.37 g (29.7 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung
- 10 mit einem Magnetrührer innerhalb von 3 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 15.60 g eines festen Materials werden erhalten (Schmelzpunkt 42-43° C). Die Ausbeute an Ethyltributylphosphonium-
- 15 Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 98.7 %.

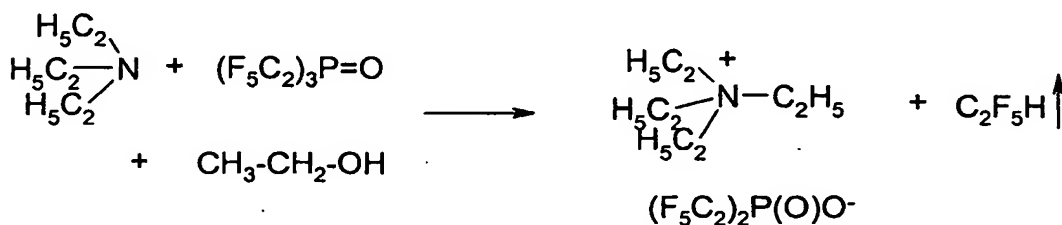
¹⁹F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN) : - 80.21 m (2CF_3); -124.89 dm (2CF_2); $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 65$ Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN) : 0.94 t (3CH_3); 1.17 dt (CH_3); 1.46 m (6CH_2); 2.11 m (3CH_2); 2.15 dq (CH_2); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz ; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.6$ Hz ; $^3\text{J}_{\text{P,H}} = 13.0$ Hz ; $^4\text{J}_{\text{P,H}} = 18.2$ Hz.

20

³¹P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 ; Lösungsmittel: CD_3CN) : 34.73 br. s (1P); -2.39 quin. (1P) ; $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 65$ Hz.

- 25 Beispiel 6 : Tetraethylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat



- 30 12.62 g (31.2 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem bei minus 65 bis minus 70° C

gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm³ Dichlormethan und 3.16 g (31.2 mmol) Triethylamin vermischt. Bei Raumtemperatur werden 1.44 g (31.2 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetprüher innerhalb von 3 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 13.07 g eines festen Materials werden erhalten (Schmelzpunkt 103-105° C). Die Ausbeute an Tetraethylammonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 97.1 %.

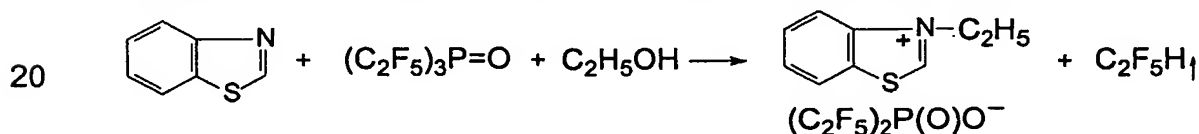
10

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN) : -80.23 m (2CF₃); -124.94 dm (2CF₂); ²J_{P,F} = 65 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN) : 1.20 tm (CH₃); 3.18 q (CH₂); ³J_{H,H} = 7.3 Hz .

³¹P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄; Lösungsmittel: CD₃CN) : -2.33 quin. ; ²J_{P,F} = 65 Hz.

Beispiel 7: N-Ethylbenzothiazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat



10.74 g (26.6 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C₂F₅)₃P=O, werden in einem 50 ml Kolben, der mit einem bei minus 65 bis minus 70° C gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm³ Dichlormethan und 3.53 g (26.1 mmol) Benzothiazol vermischt. Bei Raumtemperatur werden 1.22 g (26.5 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetprüher innerhalb von 5 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 13.07 g eines festen Materials werden erhalten (Schmelzpunkt 76-77° C). Die Ausbeute an N-Ethylbenzothiazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 82.0 % bezogen auf Benzothiazol.

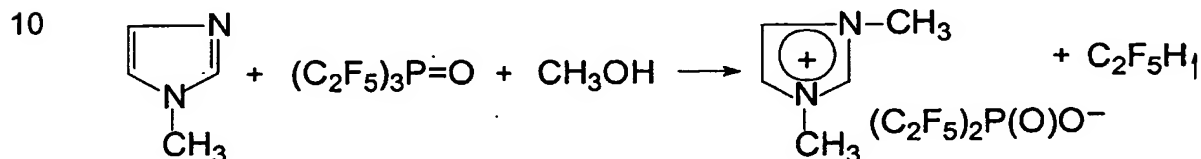
30

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN) : - 80.08 m (2CF_3); -124.81 dm (2CF_2); $^2J_{\text{P,F}} = 67$ Hz.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN) : 1.66 t (CH_3); 4.81 q (CH_2); 7.88 m (2CH) ; 8.30 m (2CH) ; 10.34 s. (CH) ; $^3J_{\text{H,H}} = 7.3$ Hz.

^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -2.00 quin. ; $^2J_{\text{P,F}} = 67$ Hz.

Beispiel 8: N,N-Dimethylimidazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat



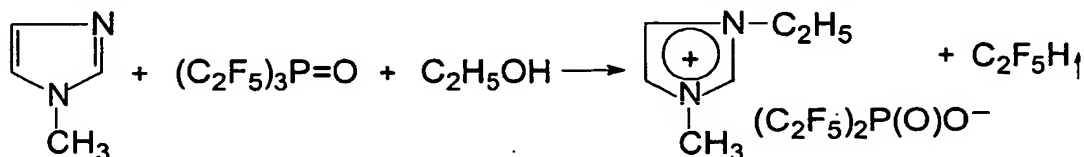
20.49 g (50.7 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, werden in einem 100 ml Kolben, der mit einem bei minus 65 bis minus 70° C gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 30 cm³ Dichlormethan und 4.16 g (50.7 mmol) N-Methylimidazol vermischt. Bei Raumtemperatur werden 1.623 g (50.7 mmol) Methanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 19.23 g eines festen Materials werden erhalten. Die Ausbeute an N,N-Dimethylimidazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 95.2 % (Schmelzpunkt 35-37° C).

25 ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; Lösungsmittel: CD_3CN) : - 80.18 m (2CF_3); -124.90 dm (2CF_2); $^2J_{\text{P,F}} = 66$ Hz.

^1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN) : 3.84 d (2CH_3); 7.37 d (2CH) ; 8.61 br. s. (CH) ; $^4J_{\text{H,H}} = 1.6$ Hz ; $^4J_{\text{H,H}} = 0.6$ Hz.

30 ^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -2.16 quin. ; $^2J_{\text{P,F}} = 66$ Hz.

Beispiel 9: N-Methyl-N-ethylimidazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat



5

10

15

23.22 g (57.5 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, werden in einem 100 ml Kolben, der mit einem bei minus 65 bis minus 70° C gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 30 cm³ Dichlormethan und 4.72 g (57.5 mmol) N-Methylimidazol vermischt. Bei Raumtemperatur werden 2.643 g (57.4 mmol) Ethanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Dichlormethan wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 1.4 Pa bei 60° C getrocknet. 21.97 g eines flüssigen Materials werden erhalten. Die Ausbeute an N-Methyl-N-ethylimidazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 92.9 %.

20

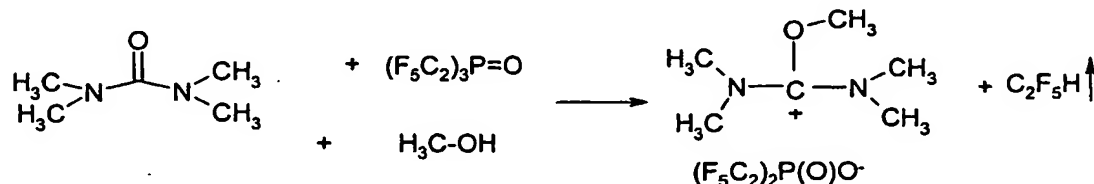
¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN) : - 80.17 m (2CF₃); -124.90 dm (2CF₂); ²J_{P,F} = 66 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN) : 1.47 t (CH₃); 3.87 s (CH₃); 4.21 q (CH₂); 7.48 dd (CH) ; 7.56 dd (CH) ; 9.01 br. s. (CH) ; ³J_{H,H} = 7.3 Hz ; J_{H,H} = 1.8 Hz.

³¹P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄; Lösungsmittel: CD₃CN) : -2.07 quin. ; ²J_{P,F} = 67 Hz.

25

Beispiel 10: 2-Methyl-1,1,3,3-tetramethylisouronium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat



30

6.72 g (16.6 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, werden in einem 25 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 15 cm³ Dimethoxyethan und 1.93 g (16.6 mmol) Tetramethylharnstoff vermischt. Zu dieser Mischung werden 0.532 g (16.6 mmol) Methanol unter

5 Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 Stunden gekocht und alle flüchtigen Produkte werden im Hochvakuum (1.4 Pa) bei 50° C entfernt. 6.59 g einer viskosen Flüssigkeit werden erhalten. Die Ausbeute an 2-Methyl-1,1,3,3-

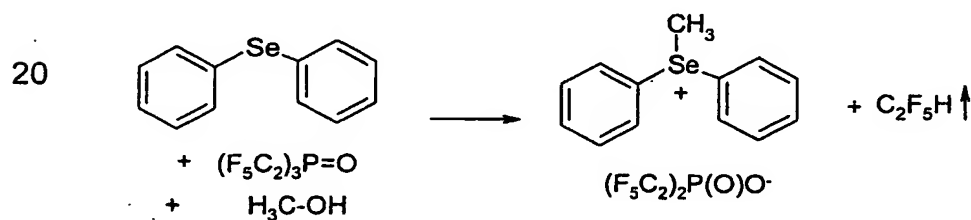
10 tetramethylisouronium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 91.9 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; Lösungsmittel: CD₃CN) : - 80.21 m (2CF₃); -124.91 dm (2CF₂); ²J_{P,F} = 67 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN) : 3.05 s (4CH₃); 4.05 s (OCH₃).

15 ³¹P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄; Lösungsmittel: CD₃CN) : -2.12 quin. ; ²J_{P,F} = 67 Hz.

Beispiel 11: Methyl-diphenylselenonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat



6.08 g (15.05 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, werden in einem 25 ml Kolben, der mit einem Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 15 cm³ Dimethoxyethan und 3.51 g (15.05 mmol) Diphenylselenid vermischt. Zu dieser Mischung werden 0.482 g (15.05 mmol) Methanol unter Rühren der Reaktionsmischung mit einem Magnetrührer zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 8 Stunden gekocht und alle flüchtigen

30 Produkte werden im Hochvakuum (1.4 Pa) bei 50° C entfernt. Der Rückstand wird mit Pentan gewaschen (drei Mal mit 5 cm³) und im Vakuum von 1.4 Pa bei 50° C eine Stunde getrocknet. 4.06 g einer gelbgrünen

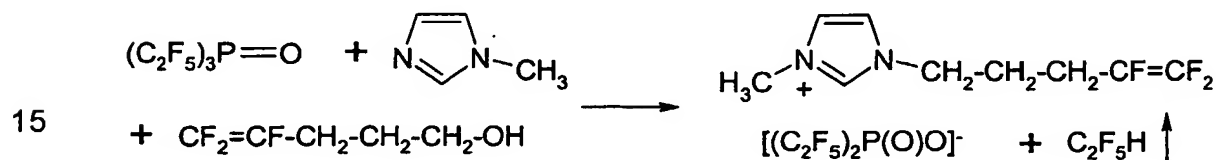
viskosen Flüssigkeit werden erhalten. Die Ausbeute an
Methyldiphenylselenonium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat ist 49.2 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; CD₃CN-Film) : -80.16 m
(2CF₃); -124.84 dm (2CF₂); ²J_{P,F} = 77 Hz.

¹H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD₃CN-Film) : 3.39 s (CH₃); 7.60-
7.80 m (2C₆H₅).

³¹P NMR (Referenz: 85 % H₃PO₄; Lösungsmittel: CD₃CN-Film) : -1.15
quin.; ²J_{P,F} = 77 Hz.

Beispiel 12: 1-(4,5,5-Trifluor-4-pentenyl)-3-methyl-imidazolium-
Bis(pentafluorethyl)phosphinat



8,61 g (21.3 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, (C₂F₅)₃P=O, werden
in einem Kolben, der mit einem bei minus 25° C gehaltenen
Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm³ trockenem Benzol und 1.75 g
(21.3 mmol) N-Methylimidazol vermischt. Zu dieser Mischung werden bei
Raumtemperatur 2.98 g (21.3 mmol) 4,5,5-Trifluorpent-4-en-1-ol unter
Rühren mit einem Magnetrührer zugegeben. Die Reaktionsmischung wird
20 Minuten bei einer Ölbadtemperatur von 100°C erhitzt. Nach Abkühlen
auf Raumtemperatur wird das Phosphinat von der Benzolphase getrennt
und zwei Mal mit 10 cm³ Benzol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum
von 13.3 Pa bei 60° C (2 Stunden), erhält man 10.53 g 1-(4,5,5-Trifluor-4-
pentenyl)-3-methyl-imidazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat als
Flüssigkeit. Die Ausbeute ist 97.6 %.

¹⁹F NMR (Referenz: CCl₃F – interner Standard; CD₃CN-Film) : -80.22 m
(2CF₃); -124.90 dm (2CF₂); ²J_{P,F} = 66 Hz; -105.27 dd (CF); ²J_{F,F} = 89 Hz;

$^3J_{F,F} = 33$ Hz; -123.72 dd (CF); $^2J_{F,F} = 89$ Hz; $^3J_{F,F} = 113$ Hz; -174.2 ddt (CF);

$^2J_{F,F} = 89$ Hz; $^3J_{F,F} = 113$ Hz; $^3J_{F,H} = 21$ Hz.

1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN -Film) : 2.08 quin (CH_2);

$^3J_{H,H} = 7.4$ Hz; 2.36 dddd (CH_2); $^3J_{H,H} = 7.4$ Hz, $^3J_{F,H} = 21$ Hz; $^4J_{H,F} = 4$ Hz;

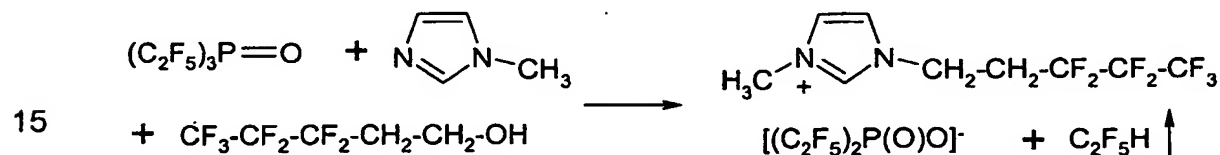
5 $^4J_{H,F} = 3$ Hz; 3.82 s (CH_3); 4.19 t (CH_2); $^3J_{H,H} = 7$ Hz; 7.37 dd (CH); $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz; $J_{H,H} = 1.5$ Hz; 7.42 dd (CH); $^3J_{H,H} = 7.3$ Hz; $J_{H,H} = 1.5$ Hz; 8.66 br.s. (CH).

^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 ; Lösungsmittel: CD_3CN -Film) : -1.61

quinsep; $^2J_{P,F} = 66$ Hz; $^3J_{P,F} = 1$ Hz.

10

Beispiel 13: 1-(3,3,4,4,5,5,5-Heptafluorpentyl)-3-methyl-imidazolium-Bis(pentafluorethyl)phosphinat



8,27 g (20.5 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(C_2F_5)_3P=O$, werden in einem Kolben, der mit einem bei minus 25° C gehaltenen

Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm³ trockenem Benzol und 1.67 g

20

(20.3 mmol) N-Methylimidazol vermischt. Zu dieser Mischung werden bei Raumtemperatur 4.37 g (20.4 mmol) 3,3,4,4,5,5,5-Heptafluorpentan-1-ol unter Rühren mit einem Magnetührer zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 20 Minuten bei einer Ölbadtemperatur von 100°C erhitzt. Nach

25

Abkühlen auf Raumtemperatur wird das Phosphinat von der Benzolphase getrennt und zwei Mal mit 10 cm³ Benzol gewaschen. Nach Trocknen im Vakuum von 13.3 Pa bei 60° C (2 Stunden), erhält man 11.55 g 1-

(3,3,4,4,5,5,5-Heptafluorpentyl)-3-methyl-imidazolium-

Bis(pentafluorethyl)phosphinat als Flüssigkeit. Die Ausbeute ist 97.5 %.

30

^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; CD_3CN -Film) : -80.26 m

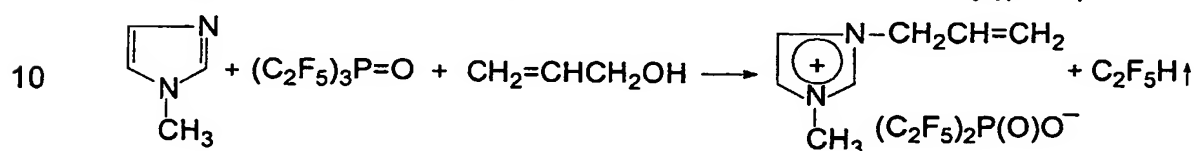
($2CF_3$); -80.16 t (CF_3); $^4J_{F,F} = 9$ Hz; -124.92 dm ($2CF_2$); $^2J_{P,F} = 66$ Hz;

-114.23 qt (CF_2); $^3J_{F,H} = 18.5$ Hz; $^4J_{F,F} = 9$ Hz; -127.33 s (CF_2).

^1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN -Film) : 2.82 ttt (CH_2); $^3\text{J}_{\text{H,F}} = 18.5$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz; $^4\text{J}_{\text{H,F}} = 1.3$ Hz; 3.83 s (CH_3); 4.51 t (CH_2); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz; 7.38 dd (CH); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz; 7.51 dd (CH); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 7.1$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 1.5$ Hz; 8.79 br.s. (CH).

5 ^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 ; Lösungsmittel: CD_3CN -Film) : -1.59 quinsep; $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 66$ Hz; $^3\text{J}_{\text{P,F}} = 1$ Hz.

Beispiel 14: 1-Allyl-3-methyl-imidazolium bis(pentafluorethyl)phosphinat



17,81 g (44.1 mmol) Tris(pentafluorethyl)phosphinoxid, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}=\text{O}$, werden in einem Kolben, der mit einem bei minus $65^\circ\text{--}70^\circ\text{C}$ gehaltenen Rückflusskühler ausgestattet ist, mit 20 cm^3 trockenem Benzol und 3.62 g (44.1 mmol) N-Methylimidazol vermischt. Zu dieser Mischung werden bei Raumtemperatur 2.56 g (44.1 mmol) Allylalkohol unter Rühren mit einem Magnetrührer innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Der Rückflusskühler wird auf Raumtemperatur erwärmt und das Benzol wird abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum von 13 Pa bei 80°C getrocknet. 16.97 g eines viskosen flüssigen Materials werden erhalten. Die Ausbeute an 1-Allyl-3-methylimidazolium-Bis(pentafluorethyl)-phosphinat ist 90.7 %.

25 ^{19}F NMR (Referenz: CCl_3F – interner Standard; CD_3CN) : -80.14 m (2CF_3); -124.90 dm (2CF_2); $^2\text{J}_{\text{P,F}} = 66$ Hz.

30 ^1H NMR (Referenz: TMS ; Lösungsmittel: CD_3CN): 3.83 s (CH_3); 4.75 d,m (CH_2); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.1$ Hz; 5.35 d,m (CH); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 16.8$ Hz; 5.38 d,d (CH); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 10.3$ Hz; $\text{J}_{\text{H,H}} = 1.0$ Hz; 6.00 d,d,t (CH); $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 16.8$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 10.3$ Hz; $^3\text{J}_{\text{H,H}} = 6.3$ Hz; 7.39 m (CH); 7.40 m (CH); 8.73 br.s (CH).

^{31}P NMR (Referenz: 85 % H_3PO_4 ; Lösungsmittel: CD_3CN) : -2.48 quin; $^2J_{\text{P,F}}$
= 66 Hz.

5

10

15

20

25

30

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit
Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen umfassend zumindest die
Umsetzung von einem Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid mit einem Alkohol
und einer organischen Base, die stärker basisch ist als der Alkohol.

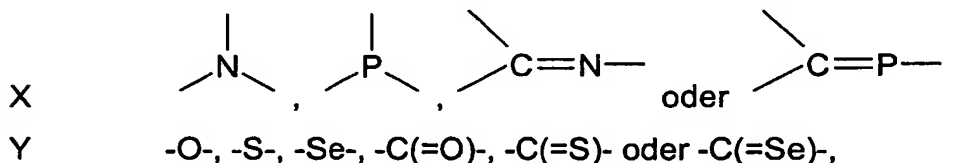
2. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit
Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach Anspruch 1,
dadurch gekennzeichnet, dass als organische Base eine
Verbindung der allgemeinen Formel (1),



oder der allgemeinen Formel (2),



eingesetzt wird, worin



R -H für Y \neq O und wobei im Fall der Formel (2) nicht alle R
gleichzeitig H sein dürfen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkyl mit 1-20 C-Atomen,
geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl mit 2-20 C-Atomen und
einer oder mehreren Doppelbindungen,

geradkettiges oder verzweigtes Alkynyl mit 2-20 C-Atomen und
einer oder mehreren Dreifachbindungen oder
gesättigtes, teilweise oder vollständig ungesättigtes Cycloalkyl
mit 3-7 C-Atomen, insbesondere Phenyl,

das mit Alkylgruppen mit 1-6 C-Atomen substituiert sein kann,

wobei die Substituenten R jeweils gleich oder verschieden sind,

wobei die Substituenten R paarweise durch Einfach- oder Doppelbindung miteinander verbunden sein können,

- 5 wobei ein oder mehrere, jedoch nicht alle Substituenten R teilweise oder vollständig mit Halogenen, insbesondere -F und/oder -Cl, oder teilweise mit -CN oder -NO₂, substituiert sein können

- 10 und wobei ein oder zwei nicht benachbarte Kohlenstoffatome des Substituenten R durch Atome und/oder Atomgruppierungen ausgewählt aus der Gruppe -O-, -C(O)-, -C(O)O-, -C(O)NH-, -C(O)NR'-, -S-, -S(O)-, -S(O)NH-, -S(O)NR'-, -S(O)O-, -S(O)₂-, -S(O)₂O-, -S(O)₂NH-, -S(O)₂NR'-, -N=, -N=N-, -NH-, -NR'-, -PH-, -PR'-, -P(O)R'-, -P(O)R'-O-, -O-P(O)R'-O- und -PR'₂=N- mit R' = nicht, teilweise oder perfluoriertes C₁- bis C₆-Alkyl, C₃- bis C₇-Cycloalkyl, unsubstituiertes oder substituiertes Phenyl oder unsubstituierter oder substituierter Heterocyclus, ersetzt sein können, bedeuten.
- 15

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,
- 20 dadurch gekennzeichnet, dass als organische Base eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe (C₂H₅)₃N, (C₂H₅)₂NH, (C₂H₅)₃P, (C₂H₅O)₃P, (C₄H₉)₃P, CH₃-S-CH₃, (CH₃)₂N-C(O)-N(CH₃)₂, C₆H₅-Se-C₆H₅, Guanidin, Pyridin, Imidazol, N-Methyl-Imidazol, Benzoxazol, Benzothiazol, Pyrrolidin, Piperidin, Piperazin, Anilin, N,N-Dimethylanilin, Benzylamin, N-Ethylbenzylamin oder Diphenylsulfid eingesetzt wird.
- 25

4. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3,
- 30 dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein aliphatischer Alkohol eingesetzt wird.

5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol eine Verbindung
ausgewählt aus der Gruppe Methanol, Ethanol, Isopropanol, n-Propanol,
Allylalkohol, Butanol, Hexanol oder Benzylalkohol eingesetzt wird.
- 5
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein fluorierter
aliphatischer Alkohol eingesetzt wird.
- 10
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4,
dadurch gekennzeichnet, dass als Alkohol ein ungesättigter
Alkohol eingesetzt wird.
8. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit
Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass als
Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid ein Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid
eingesetzt wird, bei dem die drei Perfluoralkylgruppen gleich oder
verschieden sind.
- 15
- 20
9. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit
Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach einem oder mehreren der
Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass als
Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid ein Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid
eingesetzt wird, bei dem die Perfluoralkylgruppen 1 bis 12 C-Atome
enthalten und geradkettig oder verzweigt sind.
- 25
- 30
10. Verfahren nach Anspruch 8 oder 9,
dadurch gekennzeichnet, dass als
Tris(perfluoralkyl)phosphinoxid eine Verbindung ausgewählt aus der

Gruppe $(\text{CF}_3)_3\text{P}(\text{O})$, $(\text{C}_2\text{F}_5)_3\text{P}(\text{O})$, $(\text{C}_3\text{F}_7)_3\text{P}(\text{O})$ oder $(\text{C}_4\text{F}_9)_3\text{P}(\text{O})$ eingesetzt wird.

- 5 11. Verfahren zur Herstellung von organischen Salzen mit Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anionen nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 10, d a d u r c h g e k e n n z e i c h n e t, dass die Umsetzung bei einer Temperatur von -20°C bis 200°C durchgeführt wird.
- 10 12. Verwendung des nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten organischen Salzes mit einem Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion als ionische Flüssigkeit.
- 15 13. Verwendung des nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten organischen Salzes mit einem Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion als Phasentransferkatalysator oder als Tensid.
- 20 14. Verwendung des nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten organischen Salzes mit einem Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion als Leitsalz in elektrochemischen Zellen.
- 25 15. Verwendung des nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 11 hergestellten organischen Salzes mit einem Bis(perfluoralkyl)phosphinat-Anion als Weichungsmittel.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PC1/EP2004/012074

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C07C275/70 C07C381/12 C07D213/20 C07D233/58 C07D277/62
C07D263/56 C07F9/28

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C07C C07D C07F

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 03/087110 A1 (MERCK PATENT G.M.B.H., GERMANY) 23 October 2003 (2003-10-23)	12-15
X	page 6, line 16 - page 7, line 28;	12-15
A	examples 3,5-10	1-11
A	claims 1-9	1-11
A	PAVLENKO, N.V. ET AL: "Esters of bis(perfluoroalkyl)phosphinic acids, (Rf)2P(O)OR, are of interest as biologically active compounds, alkylating agents and surfactants" J. GEN. CHEM. USSR, vol. 59, 1989, pages 474-476, XP002104254 the whole document	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

* & * document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 December 2004

Date of mailing of the international search report

15/02/2005

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cooper, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/012074

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)		Publication date
W0 03087110	A1	23-10-2003	DE	10216997 A1		30-10-2003

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Int. — nationales Aktenzeichen

PL 1 / EP 2004/012074

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 7 C07C275/70 C07C381/12 C07D213/20 C07D233/58 C07D277/62
C07D263/56 C07F9/28

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C07C C07D C07F

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data, BEILSTEIN Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 03/087110 A1 (MERCK PATENT G.M.B.H., GERMANY) 23. Oktober 2003 (2003-10-23)	12-15
X	Seite 6, Zeile 16 – Seite 7, Zeile 28;	12-15
A	Beispiele 3,5-10	
A	Ansprüche 1-9	1-11
A	PAVLENKO, N.V. ET AL: "Esters of bis(perfluoroalkyl)phosphinic acids, (Rf)2P(O)OR, are of interest as biologically active compounds, alkylating agents and surfactants" J. GEN. CHEM. USSR, Bd. 59, 1989, Seiten 474-476, XP002104254 das ganze Dokument	1-11

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E Älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Dezember 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

15/02/2005

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cooper, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/012074

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
WO 03087110 A1	23-10-2003	DE 10216997 A1	30-10-2003